Ueber

1-Phenyl- und 1-para-Tolyl-3,5-pyrazolidon.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Theodor Asher
aus Hamburg.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1894.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

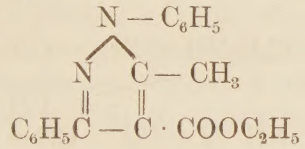
Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

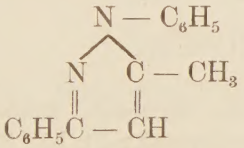
https://archive.org/details/IA41553619_0124

Die Hydrazine der aliphatischen wie der aromatischen Reihe condensieren sich leicht mit ungesättigten und Ketonsäuren zu Pyrazolderivaten.

L. Knorr und A. Blank haben den ersten Repräsentanten der Pyrazolreihe durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylacetessigester dargestellt. Sie erhielten den Diphenylmethylpyrazolcarbonsäureester

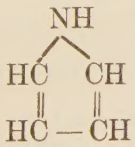


aus dem durch Verseifen und Kohlensäureabspaltung das Diphenylmethylpyrazol

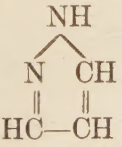


entsteht.

Die Muttersubstanz dieser Verbindung ist das Pyrazol, das sich vom Pyrrol so ableitet, dass eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist:

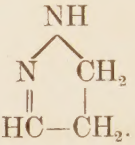


Pyrrol.

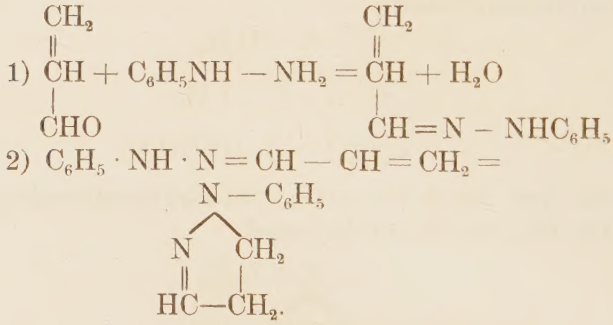


Pyrazol.

Durch Reduktion entsteht aus dem Pyrazol das Pyrazolin, indem eine der doppelten Bindungen gelöst wird:

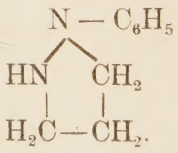


Ein Phenylderivat dieser Verbindung, das Phenylpyrazolin ist von E. Fischer und O. Knövenagel durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acrolëin erhalten worden, wobei es infolge einer Umlagerung anstatt eines Hydrazons entsteht.



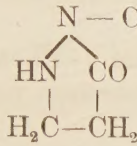
Es bildet grosse, farblose, schön ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 51 bis 52°.

Durch weitere Reduktion entsteht das Phenylpyrazolidin, in welchem keine doppelte Bindung mehr vorhanden ist:



Dieses Phenylpyrazolidin ist von Michaelis und Lampe[1]) durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriumphenylhydrazin gewonnen worden.

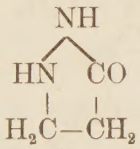
Von diesem Körper leitet sich ein sauerstoffhaltiges Derivat, das 1-Phenyl-5-pyrazolidon



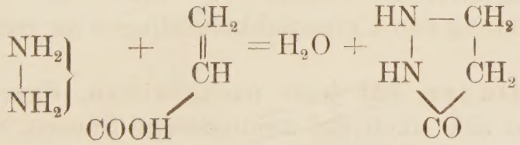
ab.

Dasselbe, schon früher von der Firma C. F. Böhringer und Söhne aus Phenylhydrazin und β-Halogenpropionsäureester dargestellt, ist neuerdings von v. Rothenburg[2]) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acrylsäure erhalten worden. Es bildet weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 121°.

Die Muttersubstanz dieses Körpers bildet das Pyrazolidon von v. Rothenburg.[3])



entstanden aus Hydrazinhydrat und Acrylsäure nach der Formel

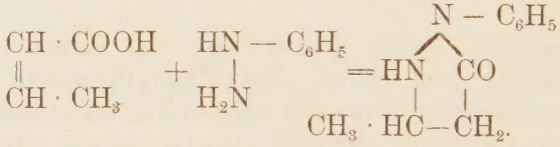


Hydrazinhydrat und Acrylsäure reagieren unter spontaner, energischer Erwärmung.

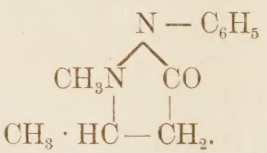
[1]) Ber. d. D. Chem.-Ges. 24, 3738.
[2]) Ber. 26, 2974.
[3]) Ber. 26, 2974.

Man isoliert das Pyrazolidon, indem man das Reaktionsgemisch völlig abdestilliert, mit Aether ausschüttelt, mit etwas Soda wäscht und, über Chlorcalcium getrocknet, fraktioniert. Es bildet ein farbloses Oel vom Siedepunkt 132 bis 135°, riecht scharf und pyrazolähnlich und ist in Alkali unlöslich.

Ein Methylderivat des 1-Phenyl-5-pyrazolidon ist von Knorr aus Krotonsäure und Phenylhydrazin erhalten worden:[1])



Es entsteht so das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon. Durch Methylierung wird daraus das Dihydroantipyrin oder 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolidon erhalten:



Durch die obigen Reaktionsgleichungen ist nachgewiesen, dass Phenylhydrazin mit den Säuren der allgemeinen Formel $R-CH=CH-COOH$ unter Bildung von Pyrazolabkömmlingen zu reagieren vermag.

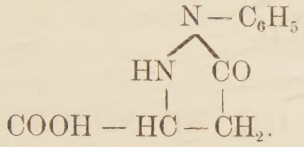
P. Duden hat jetzt nachgewiesen, dass diese Reaktion sich auch auf zweibasische Säuren, welche dieser Formel entsprechen, anwenden lässt.[2])

Er fand, dass bei der Malëin- wie bei der Fumarsäure die Neigung zur Pyrazolbildung so gross

[1]) Ber. 26, 103.
[2]) Ber. 26, 117.

ist, dass diese schon beim Kochen der wässrigen Lösung der Säuren mit Phenylhydrazin erfolgt.

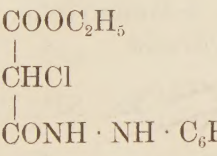
Das Condensationsprodukt ist die 1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure



Die Condensation erfolgt hier wie bei der Krotonsäure auf die Weise, dass sich zunächst die Aethylenbindung der Säuren durch die Anlagerung des Hydrazins löst und der Ring dann durch Wasserabspaltung zwischen dem Carboxyl und dem Anilinrest geschlossen wird.

Zu einem Pyrazolidon mit zwei Sauerstoffatomen in 3-5-Stellung gelangten Michaelis und Burmeister durch Verseifen des Malonylphenylhydrazides.[1])

Das letztere erhielten sie durch Einwirkung von Chlormalonsäureester auf Phenylhydrazin. Die Reaktion erfolgt hier in mehreren Phasen und zwar so, dass zunächst ein Molekül Phenylhydrazin auf den Chlormalonsäureester einwirkt unter Bildung des Hydrazides



Auf dieses wirken dann zwei weitere Moleküle Phenylhydrazin ein, von denen das eine unter Zerstörung in Benzol und Stickstoff durch Reduktion

[1]) Ber. 24, 1800, 25, 1502.

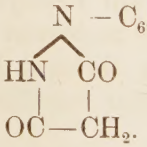
das Chloratom durch Wasserstoff ersetzt, das andere in sein salzsaures Salz übergeführt wird:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CONH \cdot NHC_6H_5 \end{array} + 2C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 =$$

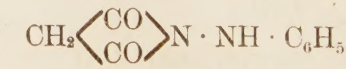
$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CONH \cdot NH \cdot C_6H_5. \end{array} + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2HCl + C_6H_6 + N_2$$

Zur Controle stellten dieselben diesen Körper durch Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Malonsäureesterchlorid dar. Sie erhielten auf diese Weise einen Körper vom Schmelzpunkt 90°, der dieselben Eigenschaften besitzt, wie die auf die erste Weise gewonnene Verbindung.

Durch Verseifen mit verdünnter Kalilauge entsteht aus dem Hydrazide unter Abspaltung von Alkohol das 1-Phenyl-3,5-pyrazolidon



Es bildet das β-Malonylphenylhydrazid. Das entsprechende α-Hydrazid



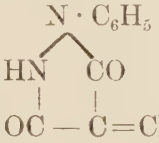
ist bereits von E. Fischer und F. Passmore dargestellt worden und bildet feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 128°.

Ein Versuch meinerseits, dieses α-Hydrazid aus Malonylchlorid und Phenylhydrazin zu erhalten,

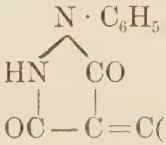
führte nicht zu dem gewünschten Resultate; vielmehr bildete sich nur das Dihydrazid.

Das Phenylpyrazolidon ist sehr reaktionsfähig durch die in ihm enthaltene CH_2-Gruppe, welche sauren Charakter besitzt. Durch Einwirkung von Brom werden die beiden Wasserstoffatome durch dieses Halogen ersetzt; die Löslichkeit dieses Körpers in Alkali macht die Anwesenheit einer Imidgruppe im Ringe sehr wahrscheinlich.

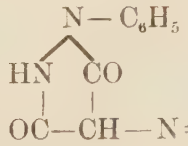
Behandelt man das Phenylpyrazolidon mit Benzaldehyd, so entsteht das roth gefärbte Phenylbenzylidenpyrazolidon



Mit Aceton bildet sich das Phenylisopropylenpyrazolidon



Durch Diazobenzolchlorid wird es in das Phenylpyrazolidonazobenzol



übergeführt.

Neuere Untersuchungen von E. Bamberger [1]) machen es jedoch sehr wahrscheinlich, dass so nicht ein Azobenzol sondern ein Hydrazon entsteht.

[1]) Ber. 27, 584, 1948.

Er ist der Ansicht, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre Amine zunächst Nitrosamine oder Isodiazokörper entstehen, die dann erst durch eine sekundäre Reaktion bei Anwesenheit von Mineralsäuren in Diazokörper übergeführt werden.

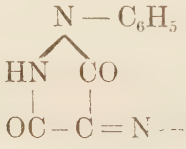
Es würde so durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin zuerst Phenylnitrosamin entstehen:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + HONO = C_6H_5 \cdot NH - NO + H_2O,$$

das dann durch anwesende Salzsäure in Diazobenzolchlorid übergeführt würde.

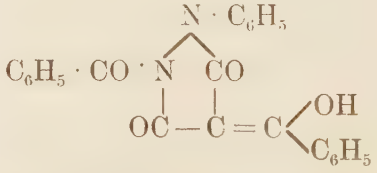
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NO + HCl = C_6H_5 \cdot N = N \cdot Cl + H_2O.$$

Wirkt nun nicht dieses sekundäre Produkt, sondern das zuerst gebildete Nitrosamin auf das Phenylpyrazolidon ein, so ist das Reaktionsprodukt nicht als Azobenzol, sondern als 1-Phenyl-3,5-pyrazolidon-4-hydrazon aufzufassen:



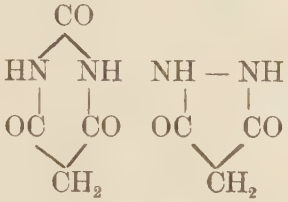
Bei Einwirkung von überschüssigem Benzoylchlorid auf das Phenylpyrazolidon vereinigen sich zwei Moleküle desselben mit letzterem.

Die Constitution ist wohl:

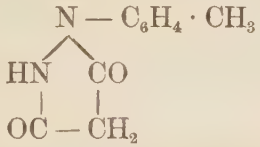


da die Verbindung unlöslich in Alkali ist. Es ist in diesem Falle das einzige Produkt, das an der NH-Gruppe substituirt erhalten werden konnte.

Durch alle diese Reaktionen, welche das Phenylpyrazolidon seiner Methylengruppe verdankt, tritt diese Verbindung in völlige Analogie mit Substanzen der Harnsäuregruppe. So stellt das Phenylpyrazolidon die Barbitursäure der Pyrazolidonreihe, das Isonitrosophenylpyrazolidon die Violursäure derselben dar. Sie unterscheiden sich von denselben durch die zwischen den beiden Stickstoffgruppen liegende CO-Gruppe:



Ganz analog der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Chlormalonsäureester verläuft die des 1-p-Tolylhydrazin auf letztern. Sie führt zu dem 1-p-Tolyl-3,5-pyrazolidon



dessen Eigenschaften und Derivate im experimentellen Theil beschrieben sind.

Zu demselben 1-p-Tolyl- 3,5-parazolidon oder β-Malonyl-p-tolylhydrazid gelangt man auch auf einem Wege, der zuerst von A. Michaelis eingeschlagen ist und auf der Einwirkung von Chloriden zweibasischer Säuren auf salzsaures Phenyl- und Tolylhydrazin beruht. [1])

Auf diese Weise erhielten A. Michaelis und Hermens [2]) durch die Einwirkung von Succinyl-

[1]) Ber. 26, 2181.
[2]) Ber. 26, 674.

chlorid auf salzsaures Phenylhydrazin das β-Succinylphenylhydrazid oder Phenylorthopiperazon von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO - N \cdot C_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 - CO - NH. \end{array}$$

Zunächst versuchten diese beiden Forscher diesen Körper analog dem 1-Phenyl- 3,5-pyrazolidon durch Verseifen des Bernsteinsäureesterphenylhydrazides darzustellen nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CONH \cdot NH - C_6H_5 \end{array} \quad = \quad \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \quad N \cdot C_6H_5 \\ | \qquad | \\ CH_2 \quad NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{array} + C_2H_5 \cdot OH.$$

Dieser Versuch führte aber nicht zu dem gewünschten β-Hydrazide, sondern gab lediglich das schon bekannte α-Succinylphenylhydrazid

$$C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \rangle N - NH \cdot C_6H_5.$$

Sie schlugen daher einen andern Weg ein, der in der That auch zum Ziele führte.

Danach entsteht das Piperazon durch Einwirkung von Natriumphenylhydrazin auf Succinylchlorid entsprechend der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot N \cdot Na - NH_2 + C_2H_4 \begin{matrix} COCl \\ COCl \end{matrix} =$$

$$C_2H_4 \begin{matrix} CO - N \cdot C_6H_5 \\ CO - NH \end{matrix} + NaCl + HCl.$$

Bei diesem Versuche zeigte sich, dass durch eine sekundäre Reaktion, die erst bei Erwärmen

eintrat, sich auch durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin, das sich bei der ersten Reaktion gebildet hatte, auf noch vorhandenes Succinylchlorid von dem β-Hydrazid bildete.

$$C_6H_5 - NH \cdot NH_2 \cdot HCl + C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} =$$

$$C_2H_4\begin{matrix}CO - NC_6H_5\\CO - NH\end{matrix} + 3HCl.$$

Das Piperazon entstand daher am einfachsten beim Einwirken dieser beiden Componenten auf einander.

Es leitet sich ab von einem o-Piperazin

$$\begin{matrix}CH_2 - CH_2 - NH\\CH_2 - CH_2 - NH\end{matrix}$$

und besitzt sauren Charakter, den es seiner Imidgruppe verdankt. Das Wasserstoffatom desselben lässt sich leicht durch Metalle, Säurereste und Alkyle ersetzen.

Ein Phenylmethylorthopiperazon

$$\begin{matrix}CH_3 - CH - CO - N \cdot C_6H_5\\CH_2 - CO - NH\end{matrix}$$

erhielt Creutz[1]) durch Erhitzen von Brenzweinsäurechlorid mit salzsaurem Phenylhydrazin.

Es war nun anzunehmen, dass, analog dieser Ringbildung, durch Einwirkung von Malonylchlorid auf salzsaures p-Tolylhydrazin sich das oben erwähnte p-Tolylpyrazolidon nach der Gleichung

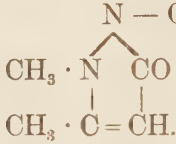
$$\begin{matrix}COCl\\CH_2\\COCl\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\NH \cdot NH_2, HCl\end{matrix} = HN\begin{matrix}N - C_6H_4 \cdot CH_3\\CO\\OC - CH_2\end{matrix} + 2HCl$$

[1]) Ber. 26, 2181 und Inaug.-Diss. desselben.

bilden würde. Ein zu diesem Zweck ausgeführter Versuch, hat die Annahme bestätigt.

Während nun sowohl die Eingangs erwähnten Pyrazolidone als auch die Piperazone ihr an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom leicht durch andere Radikale ersetzen können, ist es mir nicht gelungen, ausser der oben erwähnten Benzoylverbindung ein am Stickstoff verändertes Derivat des Pyrazolidons zu erhalten.

Durch Erhitzen von Phenylmethylpyrazolon mit gleichen Theilen Jodmethyl und Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhielt Knorr das Phenyldimethylpyrazolon oder Antipyrin.



Ein gleicher Versuch mit dem Phenylpyrazolidon gab einen rothbraunen Syrup von fischartigem Geruch, aus dem nur flockige Niederschläge durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure erhalten werden konnten.

Nicht besser ging es mit Versuchen, eine Acetyl- und Benzylverbindung darzustellen.

Ebenso unzugänglich erwies sich das Phenylpyrazolidon, an der CH_2 - Gruppe substituierte Methylderivate zu bilden.

Ich gab infolgedessen diese Versuche auf und stellte zunächst noch einige leichter zugängliche Derivate des schon von Burmeister[1]) ausführlich beschriebenen Phenylpyrazolidon dar, dem ich Versuche mit dem Tolylpyrazolidon anschloss

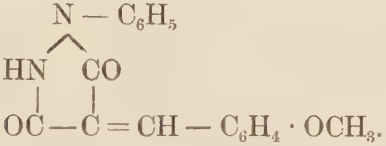
Die Resultate derselben sind im Folgenden niedergelegt.

[1]) Siehe dessen Inaug.-Diss.

Experimenteller Teil.

I. Derivate des 1-Phenyl-3,5-pyrazolidon.

1-Phenyl-4-methoxybenzyliden-3,5-pyrazolidon.



Das Phenylmethoxybenzylidenpyrazolidon entsteht beim Erhitzen von Phenylpyrazolidon mit überschüssigem Anisaldehyd.

Es löst sich dabei mit roter Farbe zu einer völlig klaren Flüssigkeit auf, die beim Erkalten zu einem festen Krystallbrei erstarrt.

Derselbe wird auf dem Filter mit Alkohol bis zum Verschwinden des Anisaldehydgeruches gewaschen und liefert nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbrote Nadeln vom Schmelzpunkt 246°.

Es entsteht nach der Gleichung:

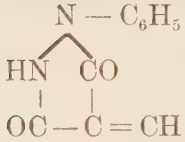
$$C_9H_8N_2O_2 + C_8H_8O_2 = C_{17}H_{14}N_2O_3 + H_2O.$$

0,1017 gr Substanz gaben 9 ccm N bei 22° und 755 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{14}N_2O_3$	
N 9,52 %	9,95 %.

Das Phenylmethoxybenzylidenpyrazolidon ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, leicht in heissem Eisessig. In heisser verdünnter Natronlauge löst es sich farblos auf unter Abspaltung von Anisaldehyd.

1-Phenyl-4-styrilen-3,5-pyrazolidon.



Bildungsweise und Verhalten sind ganz analog dem Phenylmethoxybenzylidenpyrazolidon. Es entsteht beim Erhitzen von Phenylpyrazolidon mit Zimmtaldehyd. Aus der klaren heissen Lösung scheidet es sich beim Erkalten als dicke krystallinische Masse aus und liefert, aus Eisessig umkrystallisiert, dunkelrote Nadeln, die bei 252° schmelzen.

Es löst sich in denselben Lösungsmitteln wie das Phenylmethoxybenzylidenpyrazolidon und spaltet beim Erhitzen mit Natronlauge Zimmtaldehyd ab.

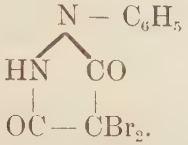
Es entsteht nach der Formel:

$$C_9H_8N_2O_2 + C_9H_8O = C_{18}H_{14}N_2O_2 + H_2O.$$

0,1305 gr Substanz gaben 11,3 ccm N bei 13° und 756 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}N_2O_2$	
N 9,65 %	9,73 %.

1-Phenyl-4-dibrom-3,5-pyrazolidon.



Zur Darstellung des Phenyldibrompyrazolidons versetzt man Phenylpyrazolidon mit Chloroform und fügt allmählich das doppelte Gewicht Brom hinzu. Das gebildete Brompyrazolidon löst sich dabei im Chloroform auf. Die Reaktion wird durch kurzes Aufkochen beendet. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich ein dickes gelbes Oel aus, das nach längerem Stehen erstarrt.

Das Produkt wird mit sehr wenig Alkohol versetzt, wobei ein krystallinischer Rückstand verbleibt, der nach dem Absaugen der Flüssigkeit abgepresst und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Es bildet so goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 243°.

0,2172 gr Substanz gaben 0,2433 gr AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_6N_2O_2Br_2$	
Br 47,90 %	47,65 %.

Das Phenyldibrompyrazolidon ist unlöslich in Wasser, etwas in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform. In verdünnter Natronlauge löst es sich leicht und fällt auf Zusatz von Säuren fast unverändert wieder aus.

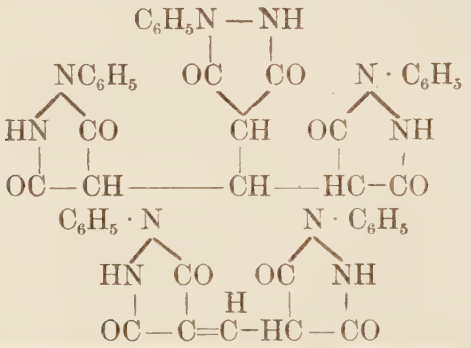
Einwirkung von Chloroform auf das Phenylpyrazolidon.

Kocht man die alkalische Lösung des Phenylpyrazolidons einige Zeit mit Chloroform am Rückflusskühler, so tritt Rotfärbung ein. Versetzt man

dann die alkalische Lösung nach dem Abtrennen des Chloroforms mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich ein chlorfreies Condensationsprodukt in Gestalt eines voluminösen gelben Niederschlages aus.

Derselbe bildet nach öfterem Umkrystallisieren aus Eisessig gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 303°.

Die Resultate der Analysen lassen es ungewiss, ob in diesem Condensationsprodukt zwei oder drei Pyrazolidonreste mit dem Methin des Chloroforms verbunden sind.



oder

0,1730 gr Substanz gaben 0,3955 gr CO_2 und 0,0654 gr H_2O.

0,1166 gr Substanz gaben 16 ccm N bei 20° und 753 mm Druck.

	Berechnet für:		Gefunden:
	$C_{28}H_{22}N_6O_6 =$ $CH(C_9H_7N_2O_2)_3$	$C_{19}H_{14}N_4O_4 =$ $C_9H_7N_2O_2$ > CH $C_9H_7N_2O_2$	
C	62,45	62,98	62,31 %
H	4,09	3,87	4,2 %
N	15,6	15,47	15,53 %.

Das Reaktionsprodukt ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Alkalien. Es ist schwer löslich in heissem Alkohol und Chloroform, leichter in heissem Eisessig, aus dem es sich am besten umkrystallisieren lässt.

II. 1-para-Tolyl-3,5-pyrazolidon.

Dieser schön krystallisierende reaktionsfähige Körper wird analog dem Phenylpyrazolidon durch Verseifen des Malonsäureesterparatolylhydrazides erhalten. Das letztere wird durch Einwirkung von p-Tolylhydrazin auf Chlormalonsäureester dargestellt.

Den Chlormalonsäureester habe ich nach den Angaben von Conrad und Bischoff[1]) erhalten. Burmeister giebt an, dass die Einwirkung des Chlorgases schon bei 40° erfolgt; ich fand, dass eine Temperatur von 56 bis 60° erforderlich war. Diese Temperatur bleibt constant ohne weitere Wärmezufuhr und die Einwirkung ist beendet, wenn die Flüssigkeit nach dem Erkalten durch überschüssiges Chlor grün gefärbt wird. Es wurden zum Chlorieren immer 100 gr des Malonsäureesters genommen; bei nicht zu schnellem Chloreinleiten destillierte dann die ganze Menge bei 221 bis 225° über.

Das Malonsäureester-p-tolylhydrazid, welches sich, wie unten näher ausgeführt wird, nicht isolieren lässt, wird aus dem Chlormalonsäureester und gepulvertem p-Tolylhydrazin dargestellt.

100 gr p-Tolylhydrazin (3 Mol.) werden mit 55 gr Chlormalonsäureester (1 Mol.) übergossen und das Gemisch unter häufigem Umschütteln mehrere Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen.

Schon nach kurzer Zeit beginnt unter schwacher Wärmeentwicklung ein Entweichen von Stiffstoff, das Gemisch beginnt sich zu verflüssigen und bildet schliesslich, so lange noch Gasentwicklung bemerkbar ist, ein fast klares dunkelrotes Oel, das erst

[1]) Liebig's Annalen 209, 220.

zum Schluss der Reaktion zu einem dicken Brei von salzsaurem p-Tolylhydrazin erstarrt.

Nachdem die Reaktion beendet, bringt man den Brei auf ein Saugfilter, saugt die Flüssigkeit vom salzsauren Tolylhydrazin ab und wäscht so lange mit Aether nach, bis letzteres vollkommen weiss ist. Die ätherische Lösung lässt man verdunsten. Während sich nun bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Ester das gebildete Hydrazid als rot-gefärbter Krystallbrei ausscheidet, bleibt das p-Tolylhydrazid in dem Oel gelöst.

Die Reaktion verläuft hier wie beim Malonsäureesterphenylhydrazid in zwei Phasen entsprechend den Gleichungen:

$$\begin{array}{l} \mathrm{COOC_2H_5} \\ | \\ \mathrm{CHCl} \\ | \\ \mathrm{COOC_2H_5} \end{array} + \mathrm{C_6H_4}\begin{array}{l}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{NH \cdot NH_2}\end{array} =$$

$$\begin{array}{l} \mathrm{CO \cdot OC_2H_5} \\ | \\ \mathrm{CHCl} \\ | \\ \mathrm{CONH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3} \end{array} \qquad \mathrm{C_2H_5 \cdot OH.}$$

$$\begin{array}{l} \mathrm{COOC_2H_5} \\ | \\ \mathrm{CHCl} \\ | \\ \mathrm{CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3} \end{array} + 2\mathrm{C_6H_4}\begin{array}{l}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{NH \cdot NH_2}\end{array} =$$

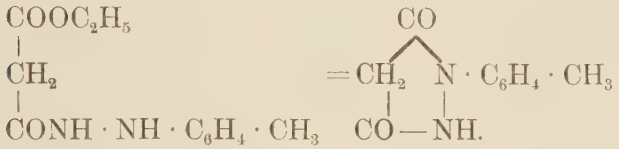
$$\begin{array}{l} \mathrm{COOC_2H_5} \\ | \\ \mathrm{CH_2} \\ | \\ \mathrm{CONH \cdot NH \cdot C_6H_4 - CH_3} \end{array} + \mathrm{C_6H_4}\begin{array}{l}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{NH \cdot NH_2 \cdot HCl}\end{array}$$

$$+ \mathrm{N_2} + \mathrm{C_6H_5 \cdot CH_3}.$$

Um aus diesem, in dem roten Oel enthaltenen Hydrazide das Pyrazolidon zu erhalten, wird das Reaktionsprodukt mit verdünnter Natronlauge und Aether

geschüttelt und die alkalische Lösung im Scheidetrichter von der ätherischen getrennt. Nachdem dieser Prozess mehrfach wiederholt ist, befindet sich die ganze Menge des Hydrazides in der Natronlauge gelöst. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu dieser Lösung fällt das 1-p-Tolyl-3,5-pyrazolidon als dicker Brei aus.

Die Ringbildung erfolgt unter Austritt von einem Molekül Alkohol:



Der Krystallbrei wird auf dem Saugfilter von der anhaftenden Flüssigkeit befreit, abgepresst und mehrfach aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert. Die anfangs goldgelb gefärbten Blättchen werden dadurch schliesslich ganz weiss und schmelzen dann bei 204°.

I. 0,1462 gr Substanz gaben 0,3374 gr CO_2 und 0,0717 gr H_2O.

II. 0,1855 gr Substanz gaben 0,4290 gr CO_2 und 0,0926 gr H_2O.

I. 0,1105 gr Substanz gaben 14,3 cbcm N bei 20° und 769 mm.

II. 0,1930 gr Substanz gaben 24,5 cbcm N bei 13° und 753 mm.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{10}H_{10}N_2O_2$	I	II
C	63,16	62,93	63,07 %
H	5,26	5,44	5,55 %
N	14,74	14,98	14,86 %.

Das p-Tolylpyrazolidon ist wenig löslich in kaltem Aether, leichter in heissem Alkohol und

Aether. Aus heissem Benzol, in dem es nur wenig löslich ist, krystallisiert es in flachen Nadeln.

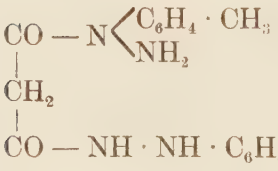
In Ammoniakflüssigkeit löst sich das Tolylpyrazolidon leicht auf, scheidet sich aber beim Verdunsten derselben unverändert wieder aus, während das Phenylpyrazolidon eine Ammoniumverbindung bildete.

Bleisalz.

Zur Darstellung desselben wird p-Tolylpyrazolidon in wenig concentrierter Ammoniakflüssigkeit gelöst und mit Essigsäure neutralisiert. Aus dieser Lösung wird durch eine heisse wässrige Lösung von essigsaurem Blei ein gelber Niederschlag gefällt. Er wird mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und bildet dann ein gelbbraunes Pulver, welches das basische Bleisalz des p-Tolylpyrazolidon darstellt. Als Mittel von vier Analysen ergab sich:

	Berechnet für: $C_{10}H_9N_2O_2 \cdot Pb \cdot OH$	Gefunden:
Pb	50,05 %	50,76 %.

Isomalonyl-p-tolylhydrazid.



p-Tolylpyrazolidon wird einige Minuten mit p-Tolylhydrazin gekocht. Es bildet sich eine hellgelbe Lösung, aus der sich nach dem Erkalten ein Krystallbrei ausscheidet; derselbe wird mit Aether ausgewaschen und mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung bildet dann weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 182°.

0,1862 gr Substanz gaben 0,4455 gr CO_2 und 0,1096 gr H_2O.

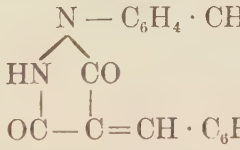
0,1354 gr Substanz gaben 21,4 cbcm N bei 15° und 743 mm.

	Berechnet für: $C_{17}H_{20}N_4O_2$	Gefunden:
C	65,38	65,25 %
H	6,41	6,54 %
N	17,95	18,09 %.

Das Isomalonyl-p-tolylhydrazid ist löslich in kalter koncentrierter und warmer verdünnter Salzsäure. In Ammoniakflüssigkeit ist es nur wenig löslich.

Aldehyde und Ketone verbinden sich mit dem p-Tolylpyrazolidon und zwar zu gleichen Molekülen unter Austritt von einem Molekül Wasser. Die Condensation erfolgt leicht beim Erhitzen der Componenten, ohne dass Condensationsmittel nötig wären. Die Verbindungen sind intensiv gefärbt und sehr beständig.

1-p-Tolyl-4-benzyliden-3,5-pyrazolidon.



Das p-Tolylbenzylidenpyrazolidon bildet sich beim Erhitzen von p-Tolylpyrazolidon mit überschüssigem Benzaldehyd.

Beim Erwärmen löst sich das Gemisch zu einer dunkelroten Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Brei von dunkelroten Nadeln erstarrt. Derselbe wird auf einem Filter gesammelt, mit Aether bis

zum Verschwinden des Benzaldehydgeruches gewaschen und aus heissem Eisessig umkrystallisiert. Es bildet so rote Nadeln, die bei 253° schmelzen.

Es entsteht nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{10}N_2O_2 + C_6H_5 - CHO = C_{17}H_{14}N_2O_2 + H_2O.$$

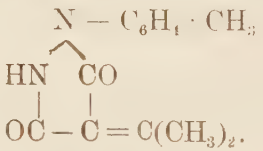
0,1650 gr Substanz gaben 14,6 ccm N bei 18° und 753 mm.

	Berechnet: $C_{17}H_{14}N_2O_2$	Gefunden:
N	10,07	10,13 %.

Das Tolylbenzylidenpyrazolidon ist unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in heissem Eisessig.

In heisser, verdünnter Natronlauge löst es sich unter Entfärbung und Abspaltung von Benzaldehyd auf.

1-p-Tolyl-4-isopropylen-3,5-pyrazolidon.



Zur Darstellung dieses Condensationsproduktes wird p-Tolylpyrazolidon mit überschüssigem Aceton am Rückflusskühler gekocht.

Das Pyrazolidon löst sich nach längerem Kochen mit gelber Farbe auf. Lässt man die Flüssigkeit einige Zeit stehen, so scheiden sich gelbe Nadeln aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 174° schmelzen.

Das Condensationsprodukt bildet sich nach der Formel:

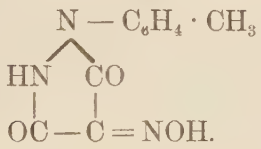
$$C_{10}H_{10}N_2O_2 + C_3H_6O = C_{13}H_{14}N_2O_2 + H_2O.$$

0,1598 gr Substanz gaben 17 cbcm N bei 14° und 760 mm.

	Berechnet für: $C_{13}H_{14}N_2O_2$	Gefunden:
N	12,17	12,51 %

Die Verbindung ist löslich in Aceton und heisem Alkohol, unlöslich in Wasser.

1-p-Tolyl-4-isonitroso-3,5-pyrazolidon.



p-Tolylpyrazolidon wird in verdünnter Natronlauge gelöst und mit der berechneten Menge (ein Molekül) Natriumnitritlösung versetzt. Die Mischung wird mit Eis gut gekühlt und langsam in durch Eis gekühlte wässrige Schwefelsäure gegossen.

Die Verbindung fällt als hellroter Niederschlag aus. Derselbe wird durch Absaugen auf dem Filter von der anhaftenden Flüssigkeit getrennt und aus heissem Eisessig umkrystallisiert. Rote Nädelchen vom Schmelzpunkt 182°.

0,1107 gr Substanz gaben 18,4 cbcm N bei 13° und 749 mm.

	Berechnet für: $C_{10}H_9N_3O_3$	Gefunden:
N	19,13	19,35 %

Das p-Tolylisonitrosopyrazolidon ist schwer löslich in heissem Wasser, leichter in heissem Eisessig; in Alkalien ist es gleichfalls löslich.

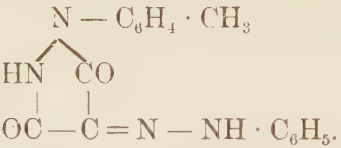
Ein p-Tolylnitropyrazolidon liess sich hieraus durch Behandeln mit concentrierter Salpetersäure

nicht erhalten. Die Eisessiglösung des p-Tolylisonitrosopyrazolidon wurde fast vollständig entfärbt. Auf Zusatz von Wasser fielen aber nur harzige Massen aus.

Bei einem zweiten Versuch, ein Nitroprodukt zu bekommen, goss ich das Gemisch der alkalischen Pyrazolidonlösung mit Natriumnitrit in heisse Schwefelsäure, Es fiel hierbei ein brauner flockiger Niederschlag aus, aus dem jedoch keine Krystalle erhalten werden konnten.

Auch ein Versuch, aus der Isonitrosoverbindung durch Reduktion mit Zinnchlorür eine Amidoverbindung darzustellen, führte zu keinem Resultate: es hinterblieb nur ein rotbraunes Oel.

1-p-Tolyl-3,5-pyrazolidon-4-phenylhydrazon.



Diese anfangs für ein Tolylpyrazolidonazobenzol gehaltene Verbindung muss nach den neueren Untersuchungen von Bamberger[1]) als Hydrazon aufgefasst worden, indem nicht das sekundär entstehende Diazobenzolchlorid auf das Tolylpyrazolidon einwirkt, sondern ein zuerst sich bildendes Phenylnitrosamin.

Das p-Tolylpyrazolidonhydrazon bildet sich danach bei der Einwirkung des Phenylnitrosamins auf die alkalische Lösung des p-Tolylpyrazolidons.

Zu seiner Darstellung löst man p-Tolylpyrazolidon in verdünnter Natronlauge und lässt unter

[1]) Siehe Einleitung.

Kühlen mit Eis und unter Umschütteln eine ebenfalls gekühlte Lösung von Diazobenzolchlorid zufliessen.

Es fällt sofort ein gelbroter krystallinischer Niederschlag aus, der leicht durch Filtrieren von der Flüssigkeit getrennt werden kann.

Derselbe bildet, mit Wasser ausgewaschen und aus heissem Eisessig umkrystallisiert, goldgelbe Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 234°.

0,0471 gr Substanz gaben 7,5 cbcm N bei 9° und 763 mm.

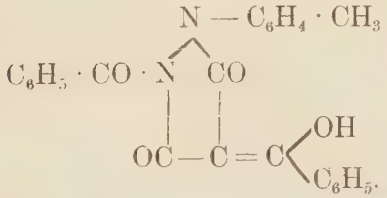
	Berechnet für: $C_{16}H_{14}N_4O_2$	Gefunden:
N	19,05	19,23 %.

Das Hydrazon entsteht nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{10}N_2O_2 + C_6H_5 \cdot NHNO = C_{16}H_{14}N_4O_2 + H_2O.$$

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Eisessig und heisser verdünnter Natronlauge.

1-p-Tolyl-2,4-dibenzoyl-3,5-pyrazolidon.



Diese Verbindung analog dem Phenyldibenzoylpyrazolidon durch Kochen des p-Tolylpyrazolidon mit überschüssigem Benzoylchlorid zu erhalten, wollte mir nicht gelingen. Es bildeten sich nur rote Schmieren.

Die Reaction verläuft besser, wenn man das Tolylpyrazolidon in Natronlauge löst und mit über-

schüssigem Benzoylchlorid schüttelt, bis kein Geruch nach letzterem mehr wahrnehmbar ist. Es bildet sich dann ein gelbes Produkt, das in Aether aufgenommen, im Scheidetrichter von der alkalischen Lösung getrennt wird. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine gelbliche Krystallmasse, die mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das p-Tolyl-dibenzoylpyrazolidon bildet dann weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 133°.

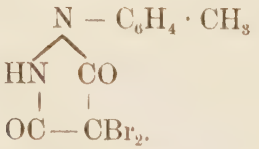
Dieselben sind unlöslich in Alkalien, wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

0,1209 gr Substanz gaben 0,3307 gr CO_2 und 0,0526 gr H_2O.

0,1017 gr Substanz gaben 6,2 cbcm N bei 13° und 767 mm.

	Berechnet für: $C_{14}H_{18}N_2O_4$	Gefunden:
C	72,36	72,21 %.
H	4,52	4,68 %.
N	7,04	7,18 %.

1-p-Tolyl-4-dibrom-3,5-pyrazolidon.



Zur Darstellung dieser Dibromverbindung wurde p-Tolylpyrazolidon mit Chloroform versetzt und die doppelte Gewichtsmenge Brom allmählich zugesetzt. Das gebildete Tolyldibrompyrazolidon geht in Lösung und krystallisiert beim Verdunsten des Chloroforms in harten Prismen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform rein sind und einen Schmelzpunkt von 174° zeigen.

Das Bromid ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leichter löslich in heissem Alkohol und Chloroform, leicht in Aether und verdünnter Natronlauge.

0,2292 gr Substanz gaben 0,2488 gr AgBr.

	Berechnet für: $C_{10}H_8N_2O_2Br_2$	Gefunden:
Br	45,98	46,20 %.

Einwirkung von Malonylchlorid

auf

Phenylhydrazin und salzsaures p-Tolylhydrazin.

Das erforderliche Malonylchlorid wurde nach den Angaben von V. Auger[1]) nach der Formel

$$2SOCl_2 + CH_2(COOH)_2 = 2SO_2 + 2HCl + CH_2(COCl)_2$$

dargestellt.

50 gr gepulverte und getrocknete Malonsäure werden mit 120 gr Thionylchlorid übergossen und ungefähr drei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Die Malonsäure löst sich allmählich unter braun werden der Flüssigkeit auf. Nachdem sich alles gelöst, wird die Flüssigkeit unter einem Druck von 27 mm unter gutem Abkühlen des Destillates überdestilliert.

Das gebildete Malonylchlorid siedet unter diesem Druck bei 58°. Die Ausbeute an reinem Chlorid ist nur gering, da sich ein Teil während des Erhitzens zersetzt. Aus 50 gr Malonsäure erhielt ich 22 gr Malonylchlorid.

---

[1]) Ann. de Ch. et de Ph. (6) 22, 387.

Einwirkung von Malonylchlorid auf Phenylhydrazin.

E. Fischer und Passmore erhielten durch Erhitzen von phenylhydrazidmalonsaurem Phenylhydrazin das α-Malonylphenylhydrazid von der Formel:

$$CH_2\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle N \cdot NHC_6H_5.$$

Dasselbe bildet feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 128°.

Ich habe versucht, dasselbe Hydrazid durch Einwirkung von 3 Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Malonylchlorid darzustellen nach der Gleichung:

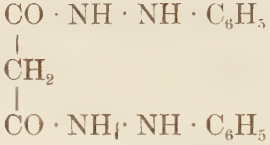
$$\begin{matrix}COCl\\|\\CH_2\\|\\COCl\end{matrix} + 3C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 =$$

$$CH_2\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle N - NH \cdot C_6H_5 + 2C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2HCl.$$

4,6 gr Phenylhydrazin werden in Aether gelöst und langsam 2 gr Malonylchlorid zugegeben. Vom ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin wird abfiltriert und der Aether abdestilliert. Der Rückstand wird eine Stunde auf dem Oelbade auf 120° erhitzt. Das rotgefärbte Produkt wird mit Aether versetzt, wobei die gebildete Schmiere in Lösung geht und weisse Blättchen zurückbleiben.

Dieselben sind nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol völlig rein und schmelzen bei 184°.

Die Verbindung, die so erhalten wird, ist in allen Eigenschaften identisch mit dem schon auf anderem Wege erhaltenen Malonylphenylhydrazid.



Eine Stickstoffbestimmung lieferte für dieses Hydrazid stimmende Zahlen.

0,1720 gr gaben 29,8 cbcm N bei 18° und 752 mm.

	Berechnet für: $C_{15}H_{16}N_4O_2$	Gefunden:
N	19,72	19,79 %.

Einwirkung von Malonylchlorid auf salzsaures p-Tolylhydrazin.

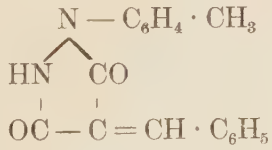
Zur Darstellung des p-Tolylpyrazolidons durch Einwirkung von Malonylchlorid auf salzsaures p-Tolylhydrazin wird ein Molekül (10 gr) völlig trocknes fein gepulvertes salzsaures p-Tolylhydrazin mit etwa dem vierfachen Gewicht von Benzol übergossen, ein Molekül (11,3 gr) Malonylchlorid hinzugefügt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange erhitzt als noch Salzsäureentwicklung stattfindet, wozu mehrere Stunden erforderlich sind. Alsdann wird die heisse Benzollösung abfiltriert und eingedampft; es scheiden sich dabei in geringer Menge weisse Blättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 204° schmelzen und offenbar das β-Hydrazid oder das p-Tolylpyrazolidon darstellen.

Der im Benzol ungelöst gebliebene braun gefärbte, harte Rückstand wird in einer Reibschale mit Wasser verrieben und auf dem Filter mit Wasser

ausgewaschen, bis das Filtrat fast nicht mehr auf Chlor reagiert. Der Rückstand bildet nach dem Trocknen ein braunes Pulver, aus dem ich das Pyrazolidon durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht rein erhalten konnte.

Ich begnügte mich deshalb damit, ein Derivat desselben und zwar die Benzylidenverbindung darzustellen.

Zu dem Zweck wird das braune Pulver einige Minuten mit überschüssigem Benzaldehyd erwärmt, wobei sich alles zu einer dunkelroten Flüssigkeit löst, die beim Erkalten ein dickflüssiges Oel giebt. Auf Zusatz von wenig Alkohol scheidet sich daraus ein roter Niederschlag aus, der auf dem Filter gesammelt und mit Alkohol bis zum Verschwinden des Benzaldehydgeruches ausgewaschen wird. Es bleiben so rote Nädelchen zurück, die einen Schmelzpunkt von 253° zeigen und das 1-p-Tolyl-4-benzyliden-3,5-pyrazolidon



darstellen.

0,1304 gr Substanz gaben 11,5 cbcm N bei 21° und 764 mm.

	Berechnet für: $C_{17}H_{14}N_2O_2$	Gefunden:
N	10,07	10,09 %.

Eine Stickstoffbestimmung des braunen Pulvers ergab nur die Hälfte des für das Tolylpyrazolidon erforderlichen Stickstoffs.

0,3308 gr Substanz gaben 21,8 cbcm N bei 21° und 764 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,74	N = 7,5 %.

So leicht und glatt wie para-Tolylhydrazin sowohl mit dem Chlormalonsäureester als auch, als salzsaures Salz, mit Malonylchlorid reagiert, so schwierig ist es unter Anwendung von ortho-Tolylhydrazin, resp. seinem salzsauren Salz mit dem genannten Chlorid krystallisierte Verbindungen zu erhalten. Versuche, die nach beiden Richtungen angestellt wurden, blieben erfolglos; im einen wie im andern Falle konnten keine krystallinischen Körper erhalten werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir Pflicht und Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer für seine stete Teilnahme an meinen Arbeiten und für seine fortlaufende Hülfe mit Rat und That auch an diesem Orte meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Rostock, im November 1894.

Der Verfasser.